

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

P.E.

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:

H01M 2/16, 6/18, C08K 13/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/18621

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

15. April 1999 (15.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/06238

(22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1998 (01.10.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 43 748.6

2. Oktober 1997 (02.10.97)

DE

197 44 659.0

9. Oktober 1997 (09.10.97)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK-  
TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen  
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BAUER, Stephan  
[DE/DE]; Hauptstrasse 65a, D-67126 Hochdorf-Assenheim  
(DE). BRONSTERT, Bernd [DE/DE]; Zandersstrasse  
35, D-67166 Okerstadt (DE). MÖHWALD, Helmut  
[DE/DE]; Markwardsstrasse 16, D-76855 Annweiler (DE).  
STERZEL, Hans-Josef [DE/DE]; Wasgauring 3, D-67125  
Dannstadt-Schauernheim (DE). HESSE, Werner [DE/DE];  
Mühlstrasse 10, D-67283 Obrigheim (DE).

(74) Anwalt:

ISENBRUCK,

Günter,

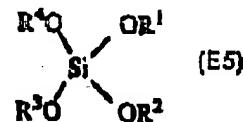
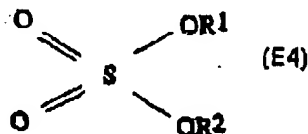
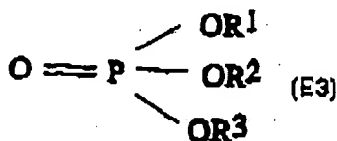
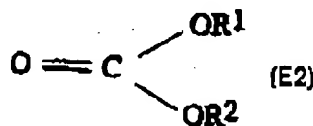
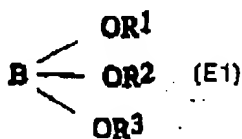
Bardehle.

Theodor-Heuss-Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ,  
GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL,  
RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen  
eintreffen.(54) Title: MIXTURES WITH SPECIAL SOFTENING AGENTS SUITED AS A SOLID ELECTROLYTE OR SEPARATOR FOR  
ELECTROCHEMICAL CELLS(54) Bezeichnung: ALS FESTELEKTROLYT ODER SEPARATOR FÜR ELEKTROCHEMISCHE ZELLEN GERIGNETE MISCHUN-  
GEN MIT SPEZIELLEN WEICHMACHERN

(57) Abstract

The invention relates to a mixture (Ia) containing a mix (IIa) comprised of a) 1 to 95 wt. % of a solid (III), preferably of a basic solid (III), with a primary particle size ranging from 5 nm to 20 µm, and b) 5 to 99 wt. % of a polymer mass (IV) obtainable by polymerization of b1) 5 to 100 wt. % in relation to the mass (IV) of a condensation product (V), and b2) 0 to 95 wt. % in relation to the mass (IV) of an additional compound (VII) with an average molecular weight (numeric mean) of at least 5,000 and with polyether segments in main or side chains. Said mix (IIa) is also comprised of at least one ester of general formula (E1) to (E5).

## (57) Zusammenfassung

Mischung (Ia), enthaltend ein Gemisch (IIa), bestehend aus: a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs (III), vorzugsweise eines basischen Feststoffs (III), mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20 µm und, b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse (IV), erhältlich durch Polymerisation von b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse (IV) eines Kondensationsprodukts (V) und b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse (IV) einer weiteren Verbindung (VIII) mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette, und mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5).

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	BS	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	BT	Frankreich	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	IE	Irland	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IL	Israel	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Braziliien	IS	Island	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Canada	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	KR	Korea	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KJ	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KL	Kambodscha	PL	Polen		
CM	Kamerun	KZ	Kasachstan	PT	Portugal		
CN	China	LC	St. Lucia	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LI	Liechtenstein	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DE	Deutschland	LR	Libanon	SG	Singapur		
DK	Dänemark						
EE	Estland						

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 1 -

5

10

---

**Als Festelektrolyt oder Separator für  
elektrochemische Zellen geeignete Mischungen  
mit speziellen Weichmachern**

---

15

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen, die u.a. für elektrochemische Zellen mit Lithiumionen-haltigen Elektrolyten geeignet sind; deren Verwendung z.B. in Festelektrolyten, Separatoren und Elektroden; Festelektrolyte, Separatoren, Elektroden, Sensoren, elektrochrome Fenster, Displays, Kondensatoren und ionenleitende Folien, die eine solche Mischung enthalten; elektrochemische Zellen mit solchen Festelektrolyten, Separatoren und/oder Elektroden; sowie die Verwendung der sich in den Mischungen befindlichen Feststoffe in elektrochemischen Zellen zur Verbesserung der Zyklenstabilität.

Elektrochemische, insbesondere wiederaufladbare Zellen sind allgemein bekannt, beispielsweise aus "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5. Ed., Vol A3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1985, Seite 343-397.

Unter diesen Zellen nehmen die Lithiumbatterien und die Lithiumionenbatterien insbesondere als Sekundärzellen aufgrund ihrer hohen spezifischen Energiespeicherdichte eine besondere Stellung ein.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 2 -

Solche Zellen enthalten in der Kathode, wie u.a. in obigem Zitat aus "Ullmann" beschrieben, lithiierte Mangan-, Cobalt-, Vanadium- oder Nickel-Mischoxide, wie sie im stöchiometrisch einfachsten Fall als  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$  oder  $\text{LiNiO}_2$  beschrieben werden können.

Mit Verbindungen, die Lithiumionen in ihr Gitter einbauen können, wie z.B. Graphit, reagieren diese Mischoxide reversibel unter Ausbau der Lithiumionen aus dem Kristallgitter, wobei in diesem die Metallionen wie Mangan-, Cobalt- oder Nickelionen oxidiert werden. Diese Reaktion läßt sich in einer elektrochemischen Zelle zur Stromspeicherung nutzen, indem man die Lithiumionen aufnehmende Verbindung, also das Anodenmaterial, und das lithiumhaltige Mischoxid, also das Kathodenmaterial, durch einen Elektrolyten trennt, durch welchen die Lithiumionen aus dem Mischoxid in das Anodenmaterial wandern (Ladevorgang).

Die zur reversiblen Speicherung von Lithiumionen geeigneten Verbindungen werden dabei üblicherweise auf Ableiterlektronen mittels eines Bindemittels fixiert.

20

Bei der Aufladung der Zelle fließen Elektronen durch eine äußere Spannungsquelle und Lithiumkationen durch den Elektrolyten zum Anodenmaterial. Bei der Nutzung der Zelle fließen die Lithiumkationen durch den Elektrolyten, die Elektronen hingegen durch einen Nutzwiderstand vom Anodenmaterial zum Kathodenmaterial.

25

Zur Vermeidung eines Kurzschlusses innerhalb der elektrochemischen Zelle befindet sich zwischen den beiden Elektroden eine elektrisch isolierende, für Lithiumkationen aber durchgängige Schicht. Dies kann ein sogenannter Festelektrolyt oder ein gewöhnlicher Separator sein.

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 3 -

Festelektrolyte und Separatoren bestehen bekanntermaßen aus einem Trägermaterial, in das eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung zur Erhöhung der Lithiumionenleitfähigkeit und üblicherweise weitere Zusatzstoffe wie Lösungsmittel inkorporiert werden.

5

Festelektrolyte auf der Basis von Polyalkylenoxiden sind bekannt und z.B. in der EP-A 559 317, der EP-A 576 686, der EP-A 537 930, der EP-A 585 072 und der US 5 279 910 beschrieben. Die dort beschriebenen Polyether sind an den End- bzw. funktionellen Gruppen modifiziert, z.B. durch (Meth)acryloyl-Gruppen, und werden vor der Verwendung als Festelektrolyt durch Energiezufuhr (Wärme, Licht) vernetzt. Ferner enthalten sie im allgemeinen ein Leitsalz, z.B.  $\text{LiPF}_6$ , zur Verbesserung ihrer Leitfähigkeit. Die Verwendung eines Feststoffs zur Verbesserung der mechanischen, thermischen und elektrischen Festigkeit des Festelektrolyts wird dort nicht beschrieben. Demgemäß weisen auch die dort beschriebenen Systeme - trotz Vernetzung - nicht immer zufriedenstellende Eigenschaften bzgl. der mechanischen Festigkeit, der Porosität der erhaltenen Folien und der Kurzschlußfestigkeit auf.

15

Bislang werden in Li-Akkus als Lösungsmittel überwiegend Alkylether, wie z.B. Dimethylether und Alkencarbonate, wie z.B. Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC) verwendet. Derartige Systeme werden u.a. in der JP 08 273 700 und der JP 09 115 548 beschrieben.

20

Darüber hinaus sind auch Elektrolytlösungen auf der Basis verschiedener Ester bekannt.

25

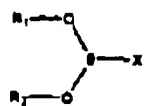
So beschreibt die WO97/16862 eine Elektrolytlösung, die Borsäureester der folgenden allgemeinen Formeln (A) bis (D) enthält:

30

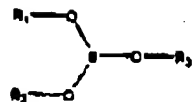
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

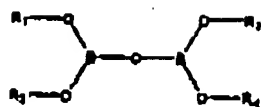
- 4 -



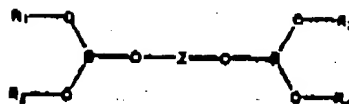
(A)



(B)



(C)

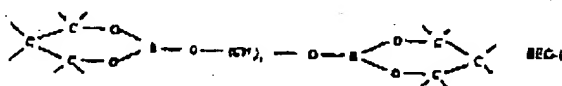


(D)

worin X ein Halogenatom ist, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> geradkettige oder verzweigte aliphatische oder aromatische Alkylgruppen sind, die mit Substituenten verschiedener Elektronegativität substituiert sein können und Z eine geradkettige oder verzweigte aliphatische oder aromatische Alkyl- oder Siloxan-Gruppe darstellt.

Ein Elektrolytösungsmittel für wiederaufladbare Lithium- und Lithium-Ionen-Batterien auf der Basis eines als BEG-1 bezeichneten Borsäureesters der folgenden Formel (E) in Kombination mit EC und/oder PC wird in J. Electrochem. Soc., 143, S. 4047-4053, 1996 beschrieben.

15

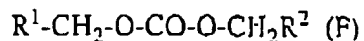


WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 5 -

Die EP-B 0 599 534 beschreibt Carbonatverbindungen der folgenden Formel (F)



5 wobei  $R^1$  ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe oder eine durch ein oder mehrere Halogenatome substituierte Alkylgruppe ist und  $R^2$  eine Alkylgruppe ist, die kein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung enthält oder eine Alkylgruppe, die substituiert ist durch ein oder mehrere Halogenatome und kein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung enthält, mit der Maßgabe, daß  $R^1$  nicht mit  $R^2$   
10 identisch ist, ausschließlich der Verbindung  $C_2H_5-O-CO-O-CH_2-(CF_2)_4-H$  sowie deren Verwendung in einer nicht-wässrigen Elektrolytlösung.

Die EP-A 0 698 933 betrifft eine nicht-wässrige Sekundärzelle, die eine spezifische Elektrolytlösung umfaßt, die u.a. Triester der Phosphorsäure der  
15 allgemeinen Formel  $(RO)_3P=O$  umfaßt, wobei die Gruppen R gleich oder verschieden sind und jeweils eine  $C_1$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe sind oder zwei RO-Gruppen zusammen mit dem Phosphoratom, an das sie gebunden sind, einen Ring bilden können. Derartige Phosphorsäurealkylester bzw. deren Verwendung in nicht-wässrigen Elektrolytlösungen und Sekundär-  
20 zellen werden ebenfalls in der EP-A 0 696 077 beschrieben.

Die Verwendung von Phosphorsäureestern der allgemeinen Formel  $O=P(-O-(CH_2CH_2O)_nR^2)_3$ , wobei n und q 1 bis 10 sind und  $R^2$  eine  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylgruppe darstellt, als Elektrolyt in Zink-Batterien werden in der  
25 JP 07 161 357 beschrieben.

Weitere Phosphorsäureester mit Lithium-Verbindungen, deren Verwendung als Elektrolyt in Lithium-Ionen-Batterien werden in der JP 58 206 078 beschrieben.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 6 -

Die JP 61 256 573 beschreibt einen Elektrolyt auf der Basis eines Polymers eines zumindest eine polymerisierbare Gruppe enthaltenden Phosphorsäureesters.

5 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, den genannten Nachteilen abzuhelpen und eine Mischung zur Verfügung zu stellen, die insbesondere zur Herstellung von Festelektrolyten und Separatoren geeigneter ist, aber auch bei der Herstellung von Elektroden in elektrochemischen Zellen und für andere, hierin beschriebene Anwendungen verwendet werden  
10 kann.

Bedingt durch die Anwesenheit eines Feststoffs III, wie nachfolgend definiert, führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung zu Festelektrolyten, Separatoren oder Elektroden, die, verglichen mit den bislang  
15 bekannten Systemen, eine verbesserte Kurzschlußfestigkeit, eine erhöhte Druckfestigkeit, insbesondere bei erhöhten Temperaturen von oberhalb 120 °C, sowie eine größere Porosität aufweisen, und darüber hinaus in der Lage sind, die Bildung von Li-Dendriten nachhaltig zu unterdrücken. Außerdem bedingt die Anwesenheit des Feststoffs eine verbesserte Zyklenstabilität und  
20 eine höhere Strombelastbarkeit einer elektrochemischen Zelle. Bei der Verwendung der bevorzugt eingesetzten basischen Feststoffe wird ferner die während des Betriebs einer elektrochemischen Zelle gebildete Säure abgefangen bzw. neutralisiert.

25 Die Verwendungen der in der Mischung vorhandenen Ester der allgemeine Formeln (E1) bis (E5), wie hierin definiert, verbessern die mechanischen Eigenschaften der aus der Mischung hergestellten Folien, sowie deren Abziehbarkeit von temporären Trägern.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 7 -

Ferner besitzen die eingesetzten Ester gleichzeitig Elektrolyteigenschaften.

Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung in einer Ausführungsform eine Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

5

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu$ m und

10

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

15

$\alpha$ ) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

$\beta$ ) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

20

und

25

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

30

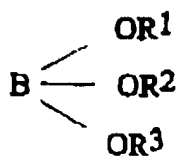
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

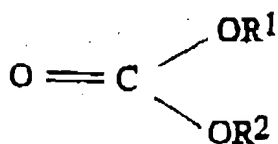
- 8 -

und

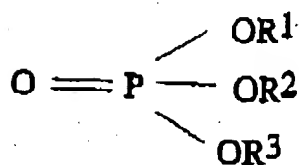
mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5)



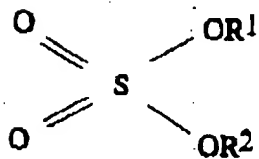
(E1)



(E2)



(E3)



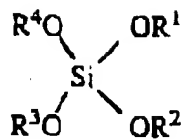
(E4)

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 9 -



(E5)

5

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3, eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$   $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3 ist.

10

Vorzugsweise enthält die obige Mischung Ia ein Gemisch IIa, bestehend aus

15

- a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoff III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu\text{m}$  und
- b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
- b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus
- 25  $\alpha$ ) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält,

25

und

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 10 -

$\beta$ ) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Carbonsäure VII,

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

In einer weiteren Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung eine Mischung Ib, enthaltend ein Gemisch IIb, bestehend aus

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu$ m und

b) 5 bis 99 Gew.-% eines Polymers IX, erhältlich durch Polymerisation von

b1) 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer zur radikalischen Polymerisation befähigten Verbindung X, die verschieden von der Carbonsäure oder der Sulfonsäure VII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

b2) 25 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht

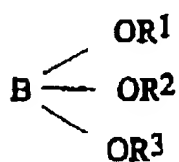
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

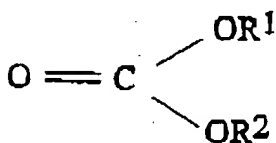
- 11 -

(Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in  
Haupt- oder Seitenkette.

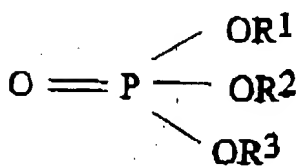
und  
mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5)



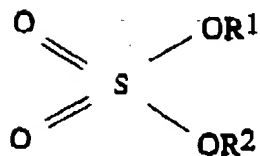
(E1)



(E2)



(E3)

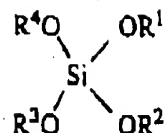


(E4)

WO 99/18621

PCT/EP98/0623H

- 12 -



(E5)

5

wohei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3, eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$   $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3 ist.

15

Als Feststoff III werden in erster Linie anorganische Feststoffe, vorzugsweise ein anorganischer basischer Feststoff, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Oxiden, Mischoxiden, Silicaten, Sulfaten, Carbonaten, Phosphaten, Nitriden, Amiden, Imiden und Carbiden der Elemente der I., II., III. oder IV. Hauptgruppe oder der IV. Nebengruppe des Periodensystems; ein Polymer, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid, Polyamiden, Polyimiden; eine Feststoffdispersion enthaltend ein derartiges Polymer; und ein Gemisch aus zwei oder mehr davon, eingesetzt.

25

Beispielhaft zu nennen sind insbesondere: Oxide, wie z.B. Siliciumdioxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Titandioxid, Mischoxide, beispielsweise der Elemente Silicium, Calcium, Aluminium, Magnesium, Titan; Silicate, wie z.B. Leiter-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilicate, vorzugsweise Wollastonit, insbesondere hydrophobisiertes Wollastonit; Sulfate, wie

10

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 13 -

z.B. Alkali- und Erdalkalimetallsulfate; Carbonate, beispielsweise Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie z.B. Calcium-, Magnesium oder Bariumcarbonat oder Lithium-, Kalium oder Natriumcarbonat; Phosphate, beispielsweise Apatite; Nitride; Amide; Imide; Carbide; Polymere, wie z.B. Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluorid; Polyamide; Polyimide; oder andere Thermoplaste, Duromere oder Mikrogele, Feststoffdispersionen, insbesondere solche, die die oben genannten Polymere enthalten, sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Feststoffe.

10

Als Feststoff III werden erfindungsgemäß vorzugsweise anorganische Li-Ionen leitende Feststoffe, weiter bevorzugt ein anorganischer basischer Li-Ionen leitenden Feststoff eingesetzt.

- 15 Weiterhin zu nennen sind insbesondere: Lithiumborate, wie z.B.  $\text{Li}_4\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_3(\text{BO}_3)_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBO}_2$ , wobei x eine Zahl von 0 bis 20 sein kann; Lithium-Aluminate, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ; Lithium-Aluminosilicate, wie z.B. Lithium enthaltende Zeolithe, Feldspäte, Feldspatvertreter, Phyllo- und Inosilicate, und insbesondere  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  (Spodumen),  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$  (Petullit),  $\text{LiAlSiO}_4$  (Eukryptit), Glimmer, wie z.B.  $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$ ,  $\text{K}[\text{Li},\text{Al},\text{Fe}]_3[\text{AlSi}]_4\text{O}_{10}(\text{F}-\text{OH})_2$ ; Lithium-Zeolithe, insbesondere solche in Faser-, Blatt-, oder Würfel-Form, insbesondere solche mit der allgemeinen Formel  $\text{Li}_{2/z}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  wobei z der Wertigkeit entspricht, x 1,8 bis ca. 12 und y 0 bis ca. 8 ist;
- 20 Lithium-Carbide, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_4\text{C}$ ;  $\text{Li}_3\text{N}$ ; Lithium-Oxide und -Mischoxide, wie z.B.  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ;  $\text{Li}_2\text{NH}$ ;  $\text{LiNH}_2$ ; Lithiumphosphate, wie z.B.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{LiPO}_3$ ,  $\text{LiAlFPO}_4$ ,  $\text{LiAl}(\text{OH})\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ ;  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ; Lithium-Silicate in Leiter-, Kerten-, Schicht-, und Gerüst-Form, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SiO}_4$  und  $\text{Li}_6\text{Si}_2$ ;
- 30 Lithium-Sulfate, wie z.B.  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{LiHSO}_4$ ,  $\text{LiKSO}_4$ ; die bei der Diskussion

WD 99/18621

PCT/EP98/06238

- 14 -

der Kathodenverbindung hierin genannten Li-Verbindungen, wobei bei deren Verwendung als Feststoff III die Anwesenheit von Leitruß in der Mischung ausgeschlossen ist; sowie Gemische aus zwei oder mehr der oben genannten Li-Ionen leitenden Feststoffe.

5

Besonders geeignet sind dabei basische Feststoffe. Unter basischen Feststoffen sollen dabei solche verstanden werden, deren Gemisch mit einem flüssigen, Wasser enthaltenden Verdünnungsmittel, das selber einen pH-Wert von höchstens 7 aufweist, einen höheren pH-Wert als dieses Verdünnungs-  
mittel aufweist.

10

Die Feststoffe sollten vorteilhaft in der als Elektrolyt verwendeten Flüssigkeit weitestgehend unlöslich sowie in dem Batteriemedium elektrochemisch inert sein.

15

Besonders geeignet sind Feststoffe, die eine Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,01 bis 10  $\mu\text{m}$  und insbesondere 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$  aufweisen, wobei die angegebenen Partikelgrößen durch Elektronenmikroskopie ermittelt werden. Der Schmelzpunkt der Feststoffe liegt vorzugsweise  
über der für die elektrochemische Zelle üblichen Betriebstemperatur, wobei sich Schmelzpunkte von über 120°C, insbesondere von über 150 °C als besonders günstig erwiesen haben.

20

Dabei können die Feststoffe bzgl. ihrer äußeren Form symmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge (Aspektverhältnis) von ungefähr 1 aufweisen und als Kugeln, Granalien, annähernd runde Gebilde, aber auch in Form von beliebigen Polyedern, wie z.B. als Quader, Tetraeder, Hexaeder, Octaeder oder als Bipyramide vorliegen, oder verzerrt oder asymmetrisch sein, d.h. ein Größenverhältnis Höhe : Breite : Länge  
(Aspektverhältnis) von ungleich 1 aufweisen und z.B. als Nadeln, unsym-

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 15 -

metrische Tetraeder, unsymmetrische Bipyramiden, unsymmetrische Hexa- oder Octaeder, Plättchen, Scheiben oder als faserförmige Gebilde vorliegen. Sofern die Feststoffe als asymmetrische Teilchen vorliegen, bezieht sich die oben angegebene Obergrenze für die Primärpartikelgröße auf die jeweils  
5 kleinste Achse.

Als Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure VII oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, sind prinzipiell alle Verbindungen verwendbar, die  
10 dieses Kriterium erfüllen.

Vorzugsweise wird die Verbindung VI ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweist; einem ein- oder mehrwertigen Alkohol, der  
15 in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Atom aufweist, das ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sauerstoff, Phosphor und Stickstoff; einer Silicium enthaltenden Verbindung; einem mindestens eine primäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem mindestens eine sekundäre Aminogruppe aufweisenden Amin; einem Aminoal-  
20 kohol; einem ein- oder mehrwertigen Thiol; einer Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe; und einem Gemisch aus zwei oder mehr davon.

Unter diesen sind wiederum Verbindungen VI bevorzugt, die zwei oder  
25 mehr funktionelle Gruppen aufweisen, die mit der Carbonsäure oder Sulfonsäure reagieren können.

Bei der Verwendung von Verbindungen VI, die als funktionelle Gruppe Aminogruppen enthalten, ist es bevorzugt, solche mit sekundären Amino-  
30 gruppen zu verwenden, sodaß nach der Kondensation/Vernetzung entweder

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 16 -

überhaupt keine oder nur geringe Mengen an freien NH-Gruppen in der Mischung Ia vorhanden sind.

Im einzelnen sind als bevorzugte Verbindungen zu nennen:

- 5 ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette ausschließlich Kohlenstoffatome aufweisen, mit 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 20 und insbesondere 2 bis 10 alkoholischen OH-Gruppen, insbesondere zwei-, drei- und vierwertige Alkohole, vorzugsweise mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, wie z.B. Ethylenglycol, Propan-1,2- oder -1,3-diol, Butan-1,2- oder -1,3-diol, Buten-1,4-  
10 oder Butin-1,4-diol, Hexan-1,6-diol, Neopentylglycol, Dodecan-1,2-diol, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit oder Zuckeralkohole, Hydrochinon, Novolak, Bisphenol A, wobei jedoch auch, wie aus obiger Definition hervorgeht, einwertige Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, n-, sek.- oder tert.-Butanol, usw. eingesetzt werden können; ferner können auch  
15 Polyhydroxyolefine, bevorzugt solche mit zwei endständigen Hydroxylgruppen, wie z.B.  $\alpha,\omega$ -Dihydroxybutadien, verwendet werden; Polyesterpolyole, wie sie z.B. aus Ullmanns *Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 19, S. 62-65 bekannt sind und beispielsweise durch Umsetzung zweiwertiger Alkohole mit mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen  
20 Polycarbonsäuren erhalten werden; ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Sauerstoffatom enthalten, vorzugsweise Polyetheralkohole, wie z.B. Polymerisationsprodukte von Alkylenepoxiden, beispielsweise Isobutylenoxid, Propylenoxid, Ethylenoxid,  
25 1,2-Epoxybutan, 1,2-Epoxyentan, 1,2-Epoxyhexan, Tetrahydrofuran, Styrol-oxid, wobei auch an den Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole, wie z.B. mit  $\text{NH}_2$ -Endgruppen modifizierte Polyetheralkohole verwendet werden können; diese Alkohole besitzen vorzugsweise ein Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 100 bis 5.000, weiter bevorzugt 200 bis 1.000, und insbesondere  
10 300 bis 800; derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 17 -

unter den Marken Pluriol® oder Pluronic® (Firma BASF Aktiengesellschaft) kommerziell verfügbar;

Alkohole, wie oben definiert, in denen ein Teil oder alle Kohlenstoffatome durch Silicium ersetzt sind, wobei hier insbesondere Polysiloxane oder  
5 Alkylendioxid/Siloxan-Copolymere oder Gemische aus Polyetheralkoholen und Polysiloxanen, wie sie beispielsweise in der EP-B 581 296 und der EP-A 525 728 beschrieben sind, verwendet werden können, wobei auch bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole das auch oben Gesagte gilt;

Alkohole, wie oben definiert, insbesondere Polyetheralkohole, bei denen ein  
10 Teil oder alle Sauerstoffatome durch Schwefelatome ersetzt sind, wobei bzgl. des Molekulargewichts dieser Alkohole ebenfalls das oben Gesagte gilt;

ein- oder mehrwertige Alkohole, die in der Hauptkette neben mindestens zwei Kohlenstoffatomen mindestens ein Phosphoratom oder mindestens ein Stickstoffatom enthalten, wie z.B. Diethanolamin und Triethanolamin;

15 Lactone, die sich von Verbindungen der allgemeinen Formel  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_z-\text{COOH}$  ableiten, wobei z eine Zahl von 1 bis 20 ist, wie z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton,  $\beta$ -Propiolacton,  $\gamma$ -Butyrolacton oder Methyl- $\epsilon$ -caprolacton;

eine Silicium enthaltende Verbindung, wie z.B. Di- oder Trichlorsilan, Phenyltrichlorsilan, Diphenyldichlorsilan, Dimethylvinylchlorsilan;

20 Silanole, wie z.B. Trimethylsilanol;

ein mindestens eine primäre und/oder sekundäre Aminogruppe aufweisendes Amin, wie z.B. Butylamin, 2-Ethylhexylamin, Ethylendiamin, Hexamethylen-  
diamin, Diethylentriamin, Tetraethylenpentamin, Pentaethylenhexamin, Anilin, Phenylendiamin;

25 Polyetherdiamine, wie z.B. 4,7-Dioxydecan-1,10-diamin, 4,11-Dioxytetradecan-1,14-diamin;

ein ein- oder mehrwertiges Thiol, wie z.B. aliphatische Thiole, wie z.B. Methanthiol, Ethanthiol, Cyclohexanthiol, Dodecanthiol; aromatische Thiole, wie z.B. Thiophenol, 4-Chlorthiophenol, 2-Mercaptoanilin;

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 18 -

eine Verbindung mit mindestens einer Thiol- und mindestens einer Hydroxylgruppe, wie z.B. 4-Hydroxythiophenol sowie Monothioderivate der oben definierten mehrwertigen Alkohole;

Aminoalkohole, wie z.B. Ethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N-Ethyl-ethanolamin, N-Butyl-ethanolamin, 2-Amino-1-propanol, 2-Amino-1-phenylethanol, Mono- oder Polyaminopolyole mit mehr als zwei aliphatisch gebundenen Hydroxylgruppen, wie z.B. Tris(hydroxymethyl)-methylamin, Glucamin, N,N'-Bis-(2-hydroxyethyl)-ethylendiamin.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben definierten Verbindungen VI eingesetzt werden.

Die oben erwähnten Verbindungen VI werden erfindungsgemäß mit einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder einem Derivat davon oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon kondensiert, wobei mindestens eine, vorzugsweise alle der freien zur Kondensation befähigten Gruppen innerhalb der Verbindungen VI mit der Verbindung VII kondensiert werden.

Als Carbonsäure oder Sulfonsäure VII können im Rahmen der vorliegenden Erfindung prinzipiell alle Carbon- und Sulfonsäuren, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweisen, sowie deren Derivate eingesetzt werden. Dabei umfaßt der hier verwendete Begriff "Derivate" sowohl Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die an der Säurefunktion modifiziert ist, wie z.B. Ester, Säurehalogenide oder Säureanhydride, als auch Verbindungen, die sich von einer Carbon- oder Sulfonsäure ableiten, die am Kohlenstoffgerüst der Carbon- oder Sulfonsäure modifiziert ist, wie z.B. Halogencarbon- oder -sulfonsäuren.

Als Verbindung VII sind dabei insbesondere zu nennen:

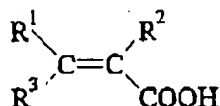
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 19 -

$\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren oder  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Carbonsäuren.

Besonders geeignete  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren sind dabei solche der Formel



10

in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  Wasserstoff oder  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkylreste darstellen, wobei unter diesen wiederum Acrylsäure und Methacrylsäure bevorzugt sind; weiterhin gut einsetzbar sind Zimtsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, oder p-Vinylbenzoesäure, sowie Derivate davon, wie z.B. Anhydride, wie z.B. Maleinsäure- oder Itaconsäureanhydrid;

Halogenide, insbesondere Chloride, wie z.B. Acryl- oder Methacrylsäurechlorid;

Ester, wie z.B. (Cyclo)alkyl(meth)acrylate mit bis zu 20 C-Atomen im Alkylrest, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, Stearyl-, Lauryl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropyl(meth)acrylat, Polypropylenglycolmono(meth)acrylate, Polyethylenglycolmono(meth)acrylate, Poly(meth)acrylate von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. Glycerindi(meth)acrylat, Trimethylolpropan-di(meth)acrylat, Pentaerythrit-di- oder -tri(meth)acrylat, Diethylenglycolbis(mono-(2-acryloxy)ethyl)carbonat, Poly(meth)acrylate von Alkoholen, die selbst wiederum eine radikalisch polymerisierbare Gruppe aufweisen, wie z.B. Ester aus (Meth)acrylsäure und Vinyl- und/oder Allylalkohol;

Vinylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylhexanoat, Vinyloctanoat, Vinyldecanoat, Vinylstearat, Vinylpalminat, Vinylcrotonat, Divinyladipat, Divinylsebacat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyltrifluoracetat;

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 20 -

Allylester anderer aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren, wie z. B. Allylacetat, Allylpropionat, Allylbutyrat, Allylhexanoat, Allyloctanoat, Allyldecanoat, Allylstearat, Allylpalminat, Allylcrotonoat, Allylsalicylat, Allyllactat, Diallyloxalat, Diallylmalonat, Allyl- und Diallylsuccinat, Diallylglutarat, 5 Diallyladipat, Diallylpimelat, Diallylcinnamat, Diallylmalolat, Diallylphthalat, Diallylisophthalat, Triallylbenzol-1,3,5-tricarboxylat, Diallylcinnatricarboxylat, Allyltrifluoracetat, Allylperfluorbutyrat, Allylperfluoroctanoat;  $\beta, \gamma$ -ungesättigte Carbonsäuren oder deren Derivate, wie z. B. Vinyllessigsäure, 2-Methylvinyllessigsäure, Isobutyl-3-butenolat, Allyl-3-butenolat, Allyl-2- 10 hydroxy-3-butenolat, Diketen; Sulfonsäuren, wie z.B. Vinylsulfonsäure, Allyl- und Methallylsulfonsäure, sowie deren Ester und Halogenide, Benzolsulfonsäurevinylester, 4-Vinylbenzolsulfonsäureamid.

15 Es können auch Gemische aus zwei oder mehr der oben beschriebenen Carbon- und/oder Sulfonsäuren eingesetzt werden.

Als zur Herstellung des Polymers IX verwendbare zur radikalischen Polymerisation befähigte Verbindung X sind im einzelnen folgende zu nennen:

20 Olefinische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Ethylen, Propylen, Butylen, Isobuten, Hexen oder höhere Homologen und Vinylcyclohexan;

(Meth)acrylnitril;

halogenhaltige olefinische Verbindungen, wie z.B. Vinylidenfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylfluorid, Vinylchlorid, Hexafluorpropen, Trifluorpropen, 1,2- 25 Dichlorethylen, 1,2-Difluorethylen und Tetrafluorethylen;

Vinylalkohol, Vinylacetat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylimidazol, Vinylformamid;

Phosphornitridchloride, wie z.B. Phosphordichloridnitrid, Hexachlor(tri-phosphazen), sowie deren durch Alkoxy-, Phenoxy-, Amino- und Fluoral-

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

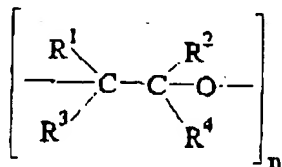
- 21 -

koxy-Gruppen teilweise oder vollständig substituierte Derivate, d.h. Verbindungen, die zu Polyphosphazenen polymerisiert werden können; aromatische, olefinische Verbindungen, wie z.B. Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol; Vinylether, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-,  
5 Hexyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, 2-Ethylhexyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Trifluormethyl-, Hexafluorpropyl-, Tetrafluorpropylvinylether.

Es können selbstverständlich auch Gemische der obigen Verbindungen X eingesetzt werden, wobei dann Copolymere entstehen, die je nach Herstellungstyp die Monomeren statistisch verteilt enthalten, oder Blockcopolymere  
10 ergeben.

Diese Verbindungen X wie auch die Kondensationsprodukte V werden nach herkömmlicher, dem Fachmann wohl bekannter Art polymerisiert, vorzugsweise radikalisch polymerisiert, wobei bezüglich der erhaltenen Molekulargewichte das hierin nachstehend bezüglich der Verbindung VIII Gesagte gilt.  
15

Als Verbindung VIII kommen in erster Linie Verbindungen mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000, vorzugsweise 5.000 bis 20.000.000, insbesondere 100.000 bis 6.000.000, in Betracht, die in der Lage sind, Lithiumkationen zu solvatisieren und als Bindemittel zu fungieren. Geeignete Verbindungen VIII sind beispielsweise Polyether und Copolymere, die mindestens 30 Gew.-% der folgenden Struktureinheit, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindung VIII, aufweisen:  
25



WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 22 -

wobei  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  Arylgruppen, Alkylgruppen, vorzugsweise Methylgruppen, oder Wasserstoff darstellen, gleich oder unterschiedlich sein und Heteroatome wie Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel oder Silizium enthalten können.

5

Solche Verbindungen sind beispielsweise in: M. B. Armand et. al., Fast Ion Transport in Solids, Elsevier, New York, 1979, S. 131-136, oder in FR-A 7832976 beschrieben.

- 10 Die Verbindung VIII kann auch aus Gemischen aus zwei oder mehr solcher Verbindungen bestehen.

Die oben definierten polymere Masse IV bzw. das Polymer IX kann auch in Form eines Schaums vorliegen, wobei dann der Feststoff II als solcher  
15 darin verteilt vorliegt.

Die Gemische IIa sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Feststoff III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-%  
20 und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einer polymeren Masse IV bestehen, wobei die Verbindung VIII der polymeren Masse IV vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte. Die polymere Masse IV kann durch Umsetzung von 5 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70  
25 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung V und 0 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV einer Verbindung VIII, erhalten werden.

Die Gemische IIb sollen erfindungsgemäß zu 1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 90 Gew.-%, und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem  
30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 23 -

Feststoff III und zu 5 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 75 Gew.-% und insbesondere 30 bis 70 Gew.-% aus einem Polymer IX bestehen, wobei die Verbindung VIII des Polymers IX vorteilhaft ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 5.000 bis 100.000.000, vorzugsweise 50.000 bis 8.000.000, aufweisen sollte. Das Polymer IX kann durch Umsetzung von 5 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer Verbindung X und 25 bis 95 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer Verbindung VIII, erhalten werden.

10

Ferner enthält die erfindungsgemäße Mischung mindestens ein Ester der Formeln (E1) bis (E5), wie eingangs definiert.

Unter den obengenannten Estern der Formeln (E1) bis (E5) werden die Phosphorsäureester der Formel (E3) bevorzugt eingesetzt.

Beispiele für die Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$  und - sofern vorhanden -  $R^3$  und/oder  $R^4$  sind die Methyl-, Ethyl-, n- und Iso-Propyl-, n- und tert.-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- sowie die Benzyl-Gruppe, sowie  $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3, wobei jedoch, wie bereits oben erwähnt, zu beachten ist, daß mindestens eine der Gruppen  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  oder  $R^4$   $(-CH_2-CH_2-O)_n-CH_3$  mit  $n=1$  bis 3, vorzugsweise 1 oder 2, ist.

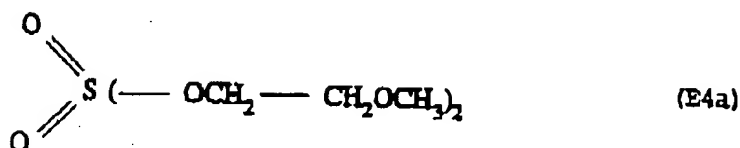
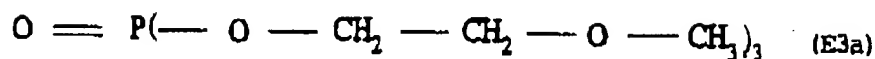
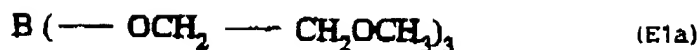
Weiter bevorzugt werden Ester der allgemeinen Formeln (E1) bis (E5) eingesetzt, in denen  $R^1$ ,  $R^2$  und - sofern vorhanden -  $R^3$  und/oder  $R^4$  gleich sind und  $-CH_2-CH_2-O-CH_3$  oder  $(-CH_2-CH_2-O)_2-CH_3$  bedeuten, wobei auch hier wiederum die entsprechenden Phosphorsäureester bevorzugt sind.

Beispiele für besonders bevorzugt verwendete Verbindungen stellen die Verbindungen der Formeln (E1a) bis (E5a) dar:

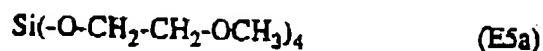
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 24 -



und



Die hierin verwendeten Ester sind bezüglich ihrer Eigenschaften außerordentlich gut als Weichmacher in erfindungsgemäßen Mischungen geeignet und weisen im allgemeinen eine Viskosität bei Raumtemperatur von  $\leq 10$  mPaS, vorzugsweise  $\leq 5$  mPaS und insbesondere  $\leq 3$  mPaS auf. Sie besitzen Siedepunkte von im allgemeinen ungefähr 200 °C oder höher, vorzugsweise ungefähr 250 °C oder höher und insbesondere ungefähr 300 °C oder höher, jeweils gemessen bei Atmosphärendruck auf und weisen bei den bei ihrer Verwendung auftretenden Temperaturen von ca. -50°C bis ca. 150°C einen ausreichend niedrigen Dampfdruck, von ungefähr ca.  $10^{-5}$  bis ca.  $10^0$  mbar auf. Bedingt durch ihre Siedepunkte sind sie destillierbar und können somit bei ihrer Herstellung in hoher Reinheit erhalten werden. Darüber hinaus sind

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 25 -

diese Ester über einen weiten Temperaturbereich hinweg bei Atmosphärendruck flüssig, wobei sie im allgemeinen bis zu einer Temperatur von ungefähr  $-30^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bis zu ungefähr  $-40^{\circ}\text{C}$ , noch flüssig sind. Die hierzu beschriebenen Ester können als Lösungsmittel in Elektrolytsystemen für Li-Ionen-Akkus bei mindestens ungefähr  $80^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise bei mindestens ungefähr  $120^{\circ}\text{C}$ , weiter bevorzugt bei mindestens ungefähr  $150^{\circ}\text{C}$  eingesetzt werden.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäß verwendeten Ester auch als Gemisch mit den nachstehend erwähnten Weichmachern eingesetzt werden.

Bevorzugt sind Lösungsmittelkombinationen, die eine ausreichend geringe Viskosität besitzen, in der Lage sind, die Ionen der Leitsalze stark zu solvatisieren, über einen weiten Temperaturbereich hinweg flüssig sind und in ausreichender Weise elektrochemisch und chemisch stabil sowie hydrolysebeständig sind.

Der Gehalt der Ester in der erfindungsgemäßen Mischung beträgt im allgemeinen 1 bis 200 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 100 Gew.-% und weiter bevorzugt 2 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gemisch IIa/IIb.

Die erfindungsgemäß verwendeten Ester werden nach herkömmlichen Verfahren, wie sie beispielsweise in K. Mura Kami in Chem. High Polymers (Japan), Z. S. 188-193 (1950) und in H. Steinberg Organoboron Chemistry, Kapitel 5, J. Wiley & Sons, N.Y. 1964 beschrieben sind hergestellt. Dabei wird im allgemeinen von den den Estern zugrundeliegenden Säuren, Säureanhydriden oder Chloriden, wie z.B. Borsäure,  $\text{C}(\text{O})\text{Cl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{SiCl}_4$  ausgegangen und diese in bekannter Weise mit den entsprechenden ein- oder mehrwertigen Alkoholen oder Etherolen umgesetzt.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 26 -

Im folgenden werden die erfindungsgemäßen Mischungen Ia und Ib bzw. die Gemische IIa und IIb gemeinsam diskutiert und als "*erfindungsgemäße Mischung*" bzw. "*erfindungsgemäßes Gemisch*" bezeichnet.

- 5 Die erfindungsgemäße Mischung enthält das erfindungsgemäße Gemisch und den Ester in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 35 bis 100 Gew.-% jeweils bezogen auf die erfindungsgemäße Mischung. Zur Herstellung derselben kann ein Gemisch aus einem Feststoff III, eines Kondensationsprodukts V, gegebenenfalls einer Verbindung VIII, bzw. ein
- 10 Gemisch aus einem Feststoff III, einer Verbindung X und einer Verbindung VIII sowie mindestens ein Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5) und ggfls. üblichen Zusatzstoffen wie z.B. weitere Weichmacher, vorzugsweise polyethylenoxidhaltige oder polypropylenoxidhaltige Weichmacher eingesetzt werden.

15

Als weitere Weichmacher können aprotische Lösungsmittel, vorzugsweise solche, die Li-Ionen solvatisieren, wie z.B. Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Dipropylcarbonat, Diisopropylcarbonat, Dibutylcarbonat, Ethylencarbonat, Propylencarbonat; Oligoalkylenoxide, wie z.B. Dibutylether, Di-tert.-butylether, Dipentylether, Dihexylether, Diheptylether, Dioctylether, Dinonylether, Didecylether, Didodecylether, Ethylenglycoldimethylether, Ethylenglycoldiethylether, 1-tert.-Butoxy-2-methoxyethan, 1-tert.-Butoxy-2-ethoxyethan, 1,2-Dimethoxypropan, 2-Methoxyethylether, 2-Ethoxyethylether, Diethylenglycol-dibutylether, Dimethylenglycol-tert.-butylmethylether, Triethylenglycoldimethylether, Tetraethylenglycoldimethylether,  $\gamma$ -Butyrolacton, Dimethylformamid; Kohlenwasserstoffe der allgemeinen Formel  $C_nH_{2n+2}$  mit  $7 < n < 50$ ; organische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphate und Phosphonate, wie z.B. Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Tripropylphosphat, Tributylphosphat, Triisobutylphosphat, Tripentylphosphat, Trihexylphosphat, Trioctylphosphat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat, Tridecylphosphat, Diethyl-n-butylphos-

20

25

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 27 -

phat, Tris(butoxyethyl)phosphat, Tris(2-methoxyethyl)phosphat, Tris(tetrahydrofuryl)phosphat, Tris(1H,1H,5H-octafluoropentyl)phosphat, Tris(1H,1H-trifluorethyl)phosphat, Tris(2-(diethylamino)ethyl)phosphat, Diethylethylphosphonat, Dipropylpropylphosphonat, Dibutylbutylphosphonat, Dihexylhexylphosphonat, Diocetylacetylphosphonat, Ethyldimethylphosphonoacetat, Methyl-diethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Dimethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Diethyl(2-oxopropyl)phosphonat, Dipropyl(2-oxopropyl)phosphonat, Ethyldiethoxyphosphinylformiat, Trimethylphosphonoacetat, Triethylphosphonoacetat, Tripropylphosphonoacetat, Tributylphosphonoacetat; organische Schwefelverbindungen, wie z.B. Sulfate, Sulfonate, Sulfoxide, Sulfone und Sulfite, wie z.B. Dimethylsulfit, Diethylsulfit, Glycolsulfit, Dimethylsulfon, Diethylsulfon, Diethylpropylsulfon, Dibutylsulfon, Terramethylensulfon, Methylsulfolan, Dimethylsulfoxid, Diethylsulfoxid, Dipropylsulfoxid, Dibutylsulfoxid, Terramethylensulfoxid, Ethylmethansulfonat, 1.4-Butandiolbis(methansulfonat), Diethylsulfat, Dipropylsulfat, Dibutylsulfat, Dihexylsulfat, Diocrylsulfat,  $\text{SO}_2\text{ClF}$ ; Nitrile, wie z.B. Acrylnitril; Dispergatoren, insbesondere mit Tensidstruktur; sowie deren Gemische verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in einem anorganischen, vorzugsweise einem organischen flüssigen Verdünnungsmittel gelöst oder dispergiert werden, wobei die erfindungsgemäße Mischung eine Viskosität von vorzugsweise 100 bis 50.000 mPas aufweisen sollte, und anschließend in an sich bekannter Weise, wie Spritzbeschichtung, Gießen, Tauchen, Spincoaten, Walzenbeschichtung, Bedrucken im Hoch-, Tief oder Flachdruck oder Siebdruckverfahren, auf ein Trägermaterial aufgetragen werden. Die weitere Verarbeitung kann wie üblich erfolgen, z.B. durch Entfernen des Verdünnungsmittels und Aushärten der Mischung.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 28 -

Als organische Verdünnungsmittel eignen sich aliphatische Ether, insbesondere Tetrahydrofuran und Dioxan, Kohlenwasserstoffe, insbesondere Kohlenwasserstoffgemische wie Benzin, Toluol und Xylol, aliphatische Ester, insbesondere Ethylacetat und Butylacetat und Ketone, insbesondere Aceton, Ethylmethylketon und Cyclohexanon. Es können auch Kombinationen solcher Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

Als Trägermaterial kommen die üblicherweise für Elektroden verwendeten Materialien, vorzugsweise Metalle wie Aluminium und Kupfer, in Betracht. Ebenso können temporäre Zwischenträger, wie Folien, insbesondere Polyesterfolien, wie Polyethylenterephthalatfolien, verwendet werden. Solche Folien können vorteilhaft mit einer Trennschicht vorzugsweise aus Polysiloxanen versehen sein.

Ebenso kann die Herstellung der Festelektrolyte und Separatoren thermoplastisch beispielsweise durch Spritzgießen, Schmelzgießen, Pressen, Kneten oder Extrudieren gegebenenfalls mit anschließendem Kalandrierschritt der erfindungsgemäßen Mischung erfolgen.

Nach der Filmbildung der erfindungsgemäßen Mischung können flüchtige Komponenten, wie Lösungsmittel oder Weichmacher, entfernt werden.

Die Vernetzung der erfindungsgemäßen Mischung kann in an sich bekannter Weise erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung mit ionischer oder ionisierender Strahlung, Elektronenstrahl, vorzugsweise mit einer Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 2.000 kV und einer Strahlendosis zwischen 5 und 50 Mrad, UV- oder sichtbarem Licht, wobei in üblicher Weise vorteilhaft ein Initiator wie Benzildimethylketal oder 1,3,5-Trimethylbenzoyltriphenylphosphinoxid in Mengen von insbesondere höchstens 1 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV bzw. das Polymer IX zugegeben

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 29 -

werden und die Vernetzung innerhalb von im allgemeinen 0,5 bis 15 Minuten vorteilhaft unter Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden kann; durch thermische radikalische Polymerisation, vorzugsweise bei Temperaturen von über 60 °C, wobei man vorteilhaft einen Initiator wie Azo-bis-isobutyronitril in Mengen von im allgemeinen höchstens 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.-% bezogen auf die polymere Masse IV bzw. das Polymer IX zugeben kann; durch elektrochemisch induzierte Polymerisation; oder durch ionische Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch säurekatalysierte kationische Polymerisation, wobei als Katalysator in erster Linie  
10 Säuren, vorzugsweise Lewisäuren wie  $\text{BF}_3$ , oder insbesondere  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiPF}_6$  in Betracht kommen. Lithiumionen enthaltende Katalysatoren wie  $\text{LiBF}_4$  oder  $\text{LiPF}_6$  können dabei vorteilhaft im Festelektrolyt oder Separator als Leitsalz verbleiben.

15 Soll die erfindungsgemäße Mischung als Festelektrolyt oder Separator in einer elektrochemischen Zelle eingesetzt werden, werden eine dissoziierbare, Lithiumkationen enthaltende Verbindung ein sogenanntes Leitsalz, und ggf. weitere Zusatzstoffe, wie insbesondere organische Lösungsmittel, ein sogenannter Elektrolyt, inkorporiert.

20 Diese Stoffe können teilweise oder vollständig bei der Herstellung der Schicht der Mischung beigemischt oder nach der Herstellung der Schicht in die Schicht eingebracht werden.

25 Als Leitsalze können die allgemein bekannten und beispielsweise in der EP-A 0 096 629 beschriebenen Leitsalze verwendet werden. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß als Leitsalz  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{Li}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_3$ ,  $\text{Li}[(\text{C}_n\text{F}_{2n+1})\text{SO}_2]_2$ , mit jeweils  $n = 2$  bis 20,  
30  $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSiF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$  oder ein Gemisch aus zwei oder mehr

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 30 -

davon eingesetzt, wobei als Leitsalz vorzugsweise  $\text{LiBF}_4$  eingesetzt wird. Insbesondere bevorzugt wird die Kombination der Ester der Formeln (E1a) bis (E5a) in Kombination mit  $\text{LiBF}_4$  als Leitsalz eingesetzt, wobei hier wiederum die Kombination des Esters der Formel (E3a) mit  $\text{LiBF}_4$  als Leitsalz besonders bevorzugt ist.

Als Elektrolyte kommen neben den in der Mischung befindlichen Estern die vorstehend unter "Weichmachern" diskutierten Verbindungen in Frage, wobei vorzugsweise die üblichen organischen Elektrolyte, bevorzugt Ester wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Dimethylcarbonat und Diethylcarbonat oder Gemische solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Für elektrochemische Zellen geeignete erfindungsgemäße Festelektrolyte, Separatoren und/oder Elektroden sollten vorteilhaft eine Dicke von 5 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , weiter bevorzugt 10 bis 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere 20 bis 100  $\mu\text{m}$  aufweisen.

Sofern die erfindungsgemäße Mischung als bzw. zur Herstellung einer Kathode verwendet werden soll, wird eine für Kathoden herkömmlicherweise verwendete elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung (Kathodenverbindung), vorzugsweise eine Lithiumverbindung inkorporiert. Zu nennen sind dabei insbesondere:

$\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$  mit  $0 < x, y, z \leq 1$ ,  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MoO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2.5$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3.5$ ),  $\text{Li}_x\text{VO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{TiO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{RuO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{Cr}_3\text{O}_4$  ( $0 < x \leq 3.8$ ),  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{S}_5$  ( $0 < x \leq 1.8$ ),  $\text{Li}_x\text{Ta}_2\text{S}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{FeS}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NbS}_2$  ( $0 < x \leq 2.4$ ),  $\text{Li}_x\text{MoS}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{TiS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 31 -

$\text{Li}_x\text{ZrS}_2$  ( $0 < x \leq 2$ ),  $\text{Li}_x\text{NbSe}_2$  ( $0 < x \leq 3$ ),  $\text{Li}_x\text{VSe}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ),  $\text{Li}_x\text{NiPS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ ),  $\text{Li}_x\text{FePS}_2$  ( $0 < x \leq 1.5$ ).

Bei der Verwendung als Anode wird als Anodenmaterial eine übliche und aus dem Stand der Technik bekannte elektronenleitende elektrochemisch aktive Verbindung (Anodenverbindung) inkorporiert, wobei insbesondere die folgenden zu nennen sind:

Lithium, Lithium enthaltende Metallegierungen, micronisierter Kohlenstoffruß, natürlicher und synthetischer Graphit, synthetisch graphitierter Kohlestaub und Kohlefasern, Oxide wie Titanoxid, Zinkoxid, Zinnoxid, Molybdenoxid, Wolframoxid, Carbonate, wie Titancarbonat, Molybdencarbonat, und Zinkcarbonat.

Bei der Verwendung zur Herstellung von oder als Anode wird der erfindungsgemäßen Mischung bis zu 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, Leitruß und ggf. die oben erwähnten üblichen Zusatzstoffe zugesetzt. Bei der Verwendung zur Herstellung von oder als Kathode enthält die Mischung, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 0,1 bis 20 Gew.-% Leitruß.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können in elektrochemischen Zellen als alleiniger Festelektrolyt und/oder Separator und/oder Elektrode oder im Gemisch mit anderen Festelektrolyten, Separatoren und/oder Elektroden eingesetzt werden.

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung einen insbesondere in elektrochemischen Zellen verwendbaren Verbundkörper, vorzugsweise in Form einer Folie, weiter bevorzugt in Form einer Folie mit einer Gesamtdicke von 15 bis 1500  $\mu\text{m}$ , insbesondere mit einer Gesamtdicke von 50 bis 500  $\mu\text{m}$ , umfassend mindestens eine erste Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, und mindestens eine zweite Schicht, die

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 32 -

die oben definierte erfindungsgemäße Mischung enthält und frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung.

Ferner beschreibt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Verbundkörpers, das die folgenden Stufen umfaßt:

- (I) Herstellen mindestens einer ersten Schicht, wie oben definiert;
- (II) Herstellen mindestens einer zweiten Schicht, wie oben definiert;  
und
- 10 (III) anschließendes Zusammenbringen der mindestens einen ersten Schicht mit der mindestens einen zweiten Schicht durch ein herkömmliches Beschichtungsverfahren.

Vorzugsweise wird die mindestens eine zweite Schicht auf einem temporären Träger hergestellt. Dabei können erfindungsgemäß üblicherweise verwendete temporäre Träger, wie z.B. eine Trennfolie aus einem Polymer oder einem vorzugsweise beschichteten Papier, wie z.B. eine silikonisierte Polyesterfolie eingesetzt werden. Die Herstellung dieser zweiten Schicht ist jedoch auch auf einem permanenten Träger, wie z.B. einer Ableiterelektrode oder aber  
20 auch ganz ohne Träger möglich.

Das Zusammenbringen bzw. die Herstellung der oben definierten Schichten erfolgt durch drucklose Verfahren zur Beschichtung bzw. Herstellung von Folien, wie z.B. Gießen oder Rakeln, sowie durch Verarbeitungsverfahren unter Druck, wie z.B. Extrudieren, Laminieren, Kaschieren Kalandrieren  
25 oder Pressen. Gegebenenfalls kann der so hergestellte Verbundkörper durch Strahlung, elektrochemisch oder thermisch vernetzt bzw. gehärtet werden.

Selbstverständlich kann neben der oben definierten zweiten Schicht auch die  
30 oben definierte erste Schicht die erfindungsgemäße Mischung enthalten.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 33 -

Wie sich aus obigem ergibt, ist es somit ohne weiteres möglich einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Trennfolie/Separator (zweite Schicht)/ Elektrode (erste Schicht) bereitzustellen.

- 5 Ferner ist es möglich durch doppelseitige Beschichtung einen Verbundkörper mit den Bestandteilen Anode/Separator/Kathode zur Verfügung zu stellen.

Dabei wird beispielsweise so vorgegangen.

- 10 Zunächst werden ein Anodenmaterial, z.B. Zinnoxid, Leitruß, die erfindungsgemäße Mischung, ein Leitsalz und ein Weichmacher, z.B. Propylencarbonat, miteinander vermischt und das resultierende Gemisch auf eine Ableiterelektrode gegossen und anschließend durch UV-Licht bestrahlt (Komponente 1). Anschließend wird ein Kathodenmaterial, z.B.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , auf  
15 eine mit Leitruß beschichtete Ableiterelektrode gebracht und darauf ein Gemisch aus der erfindungsgemäßen Mischung, einem Leitsalz und einem Weichmacher gegossen. Auch dieser Verbund wird anschließend durch UV-Licht bestrahlt (Komponente 2). Durch Zusammenbringen der beiden oben beschriebenen Komponenten wird ein Verbundkörper erhalten, der in Verbindung mit einem beliebigen Fest- und/oder Flüssigelektrolyt als elektrochemische Zelle verwendet werden kann.  
20

- Ein wie oben beschriebener Verbundkörper Anode/Separator/Kathode kann auch ohne die Verwendung eines Trägers bzw. der Ableiterelektroden  
25 hergestellt werden, da der erhaltene Verbundkörper bestehend aus einer ersten und einer zweiten Schicht, wie oben definiert, an sich eine für die Verwendung in elektrochemischen Zellen ausreichende mechanische Stabilität besitzt.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 34 -

Die Befüllung derartiger Verbundkörper mit einem Elektrolyt und Leitsalz kann sowohl vor dem Zusammenbringen als auch vorzugsweise nach dem Zusammenbringen der Schichten, ggf. nach dem Kontaktieren mit geeigneten Ableiterelektroden, z.B. einer Metallfolie und sogar nach dem Einbringen  
5 des Verbundkörpers in ein Batteriegehäuse erfolgen, wobei die spezielle mikroporöse Struktur der Schichten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung, insbesondere bedingt durch die Anwesenheit des oben definierten Feststoffs im Separator und ggf. in den Elektroden, das Aufsaugen des Elektrolyten und des Leitsalzes und die Verdrängung der Luft in den Poren  
10 ermöglicht. Das Befüllen kann bei Temperaturen von 0 °C bis ungefähr 100°C in Abhängigkeit vom verwendeten Elektrolyt durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen elektrochemischen Zellen können insbesondere als Auto-, Geräte-, Flachbatterie oder Polymerbatterie verwendet werden.

15

Wie sich aus obigem ergibt, betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Mischung oder des oben beschriebenen Verbundkörpers zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display,  
20 einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie, sowie einen Festelektrolyt, einen Separator, eine Elektrode, einen Sensor, ein elektrochromes Fenster, ein Display, einen Kondensator oder eine ionenleitende Folie, die jeweils die erfindungsgemäße Mischung oder den oben beschriebenen Verbundkörper enthalten.

25

Ferner betrifft sie eine elektrochemische Zelle, umfassend einen Festelektrolyt, Separator oder eine Elektrode, wie oben definiert, oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon, sowie die Verwendung der oben definierten elektrochemischen Zelle als Autobatterie, Gerätebatterie oder  
30 Flachbatterie.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 35 -

## BEISPIELE

## Herstellungsbeispiel für einen Ester

- 5 Zur Herstellung des Phosphoresters der Formel  $O=P(-O-CH_2-CH_2-OCH_3)_3$  wurden 274 g (3,6 mol) Methylglycol mit 2 g  $ZnCl_2$  in einem 1.000 ml-Rundkolben vorgelegt und auf 5 °C abgekühlt. Anschließend wurden 153,33 g (1 mol)  $POCl_3$  innerhalb von 50 min zugetropft, wobei die Temperatur bei ungefähr 5 °C bis 10 °C gehalten wurde. Nach der Ende  
10 der Zugabe wurde eine klare Lösung erhalten, die man sich auf Raumtemperatur erwärmen ließ. Anschließend wurde das erhaltene Produktgemisch unter Vakuum (80 bis 90 mbar) bei ungefähr 50 °C bis 55 °C destilliert, um nicht umgesetztes Edukt und Nebenprodukte abzutrennen.
- 15 Anschließend wurde im Hochvakuum (ungefähr 0,02 mbar) bei einer Temperatur von ungefähr 170 °C weiter destilliert und das gewünschte Produkt erhalten. Der Wassergehalt des obigen Phosphoresters betrug 20ppm.

## 20 Beispiel 1

- 75 g eines mit Epoxysilan hydrophobierten, Wollastonit (Tremin® 800 EST, Firma Quarzwerke Frechen) mit einer mittleren Partikelgröße von 3 µm, dessen wässrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit  
25 einem Schnellrührer in 300 g Toluol und 5g des Phosphoresters gemäß obigen Herstellungsbeispiels dispergiert. Anschließend wurden zu der Mischung 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 12,5 g eines Methacrylsäurediesters eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Plu-

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 36 -

riol® PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin® BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) gegeben.

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von 300  $\mu\text{m}$  auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60 °C aufgetragen, das 5 Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 40  $\mu\text{m}$  dicker Film erhalten, der unter Argonatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand unter einem Feld aus superaktinischen Leuchtstoffröhren (TL 09, Firma 10 Philipps) photovernetzt wurde.

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert.

15 Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender 20 Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen bei einer Gewichtsquellung von unter 50 Gew.-%.

Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

25 Vergleichsbeispiel 1

12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox®, Firma Union Carbide), 12,5 g eines Methacrylsäurediesters eines Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockpolymerisats (Pluriol 30 PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 0,02 g eines UV-Photoinitiators

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 37 -

(Lucirin<sup>®</sup> BDK, Firma BASF Aktiengesellschaft) wurden in 200 g THF gelöst.

Anschließend wurde das Gemisch mit einem Rakei mit einem Gießspalt von  
5 750  $\mu\text{m}$  auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60 °C aufgetragen, das Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen der getrockneten Beschichtung ein etwa 40  $\mu\text{m}$  dicker Film erhalten, der unter Argonatmosphäre durch 10 minütige Belichtung bei 5 cm Abstand  
10 des Films auf optisch transparentem Trägermaterial (TL 09, Firma Philipps) photovernetzt wurde.

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert. Der Film zeigte auch nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur keine  
15 sphärolitartigen Polyethylenoxidkristalle und in den genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine befriedigende Quellresistenz.

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten  
20 aufgenommen bei einer Gewichtsquellung von unter 150 Gew.-%, wobei eine erhebliche Größen- und Dickenänderung des Films erfolgte.

Die Festigkeit war deutlich geringer als in Beispiel 1.

25 In Lithiumionenbatterien führte der Film durchweg zum Versagen der Zellen durch zu hohe Selbstentladungsraten oder Mikrokurzschlüsse.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 38 -

## Vergleichsbeispiel 2

75 g eines mit Epoxisilan hydrophobierten Wollastonit (Tremmin<sup>®</sup> 800 EST, Firma Quarzwerke Frechen) mit einer mittleren Partikelgröße von 3  $\mu\text{m}$ ,  
5 dessen wäßrige Suspension einen pH-Wert von 8,5 aufwies, wurde mit  
einem Schnellrührer in 300 g Toluol dispergiert. Anschließend wurden zu  
der Mischung 12,5 g eines Polyethylenoxids mit einem mittleren  
Molekulargewicht (Zahlenmittel) von 2.000.000 (Polyox<sup>®</sup>, Firma Union  
Carbide), 12,5 g eines Methacrylsäurediesters eines Propylenoxid-Ethylenoxid-  
10 Blockpolymerisats (Pluriol<sup>®</sup> PE600, Firma BASF Aktiengesellschaft) und  
0,02 g eines UV-Photoinitiators (Lucirin<sup>®</sup> BDK, Firma BASF  
Aktiengesellschaft) gegeben.

Dann wurde das Gemisch mit einem Rakel mit einem Gießspalt von  
15 300  $\mu\text{m}$  auf ein silikoniertes Trennpapier bei 60 °C aufgetragen, das  
Verdünnungsmittel innerhalb von 5 Minuten entfernt und nach dem Abziehen  
der getrockneten Beschichtung ein etwa 40  $\mu\text{m}$  dicker Film erhalten.

Der flexible Film wies eine ausgezeichnete Biegefestigkeit auf. Biegeradien  
20 bis weit unter 1 mm wurden ohne zu brechen toleriert.

Der Film zeigte nach über zweiwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur  
kleine kreisförmige sphärolitartige Polyethylenoxidkristallzonen und in den  
genannten, ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten keine  
25 ausreichende Quellresistenz. Bereits nach wenigen Minuten Quellzeit entstehen  
Risse oder der Film verklebt, so daß der gequollene Film nicht mehr  
handhabbar ist.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

39

## Vergleichsbeispiel 3

Gemäß US-A 5429891, Beispiel 1 (F), wurden zu einer Mischung aus 30 g eines Vinylidenfluorid-Hexafluorpropen-Copolymeren (Kynarflex® 2822, Firma ELF-Atochem), 20 g einer silanisierten pyrogenen Kieselsäure (Aerosil R974, Firma Degussa), deren wäßrige Suspension einen pH-Wert von 7 aufweist, 50 g Dibutylphthalat (Palatinol C, Firma BASF Aktiengesellschaft) und 200 g Aceton 5 Gew.-% bezogen Dibutylphthalat an Trimethylolpropan-trimerlacrylat gegeben.

10

Dann wurde das Gemisch mit einem Raket mit einem Gießspalt von 750 µm auf eine Glasplatte aufgetragen, 15 Minuten im Luftstrom getrocknet und zwischen 0,075 mm dicke Mylar®-Schichten eingebettet. Die 100 µm starke Filmschicht wurde anschließend durch Bestrahlung mit Elektronen einer Energie von 4,5 MeV mit einer Dosis von 5 Mrad durch Bestrahlung vernetzt, wobei pro Bestrahlungsdurchgang eine Dosis von 2,5 Mrad eingesetzt wurde.

15

Der flexible Film wies eine gute Biegefestigkeit auf.

20

Vor dem Einsatz des Films in Lithium-Ionen-Batterien war eine aufwendige Entfernung des Weichmachers durch Extraktion aus dem Film erforderlich, da ansonsten durch Vergiftung der Elektroden eine nur mangelhafte Zyklenfestigkeit erreicht wird. Zur Entfernung des Weichmachers wurde der Film fünfmal je 10 Minuten mit dem 50-fachen des Filmgewichts an Diethylether bei Raumtemperatur extrahiert. Nach der Entfernung des Weichmachers ist der Film instabil und bricht leicht beim Biegen.

25

Der weichmacherfreie Film zeigte in den genannten ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyten eine gute Quellresistenz.

30

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 40 -

Die ein Leitsalz enthaltenden organischen Elektrolyte wurden in ausreichender Menge durch spontanes Eindiffundieren innerhalb weniger Minuten aufgenommen.

5 Der gequollene Film wies eine gute Festigkeit auf.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

41

Tabelle

	Bsp. 1	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3
5 Festigkeit mit Weichmacher	entfällt	entfällt	entfällt	2
Extraktion	entfällt	entfällt	entfällt	nötig
Festigkeit ohne Weichmacher	2	2	5	5
10 Quellresistenz	2	3	5	2
Festigkeit nach dem Quellen	2	4	6	2
Leitfähigkeit	2	2	4	2
15 Kurzschlußfestigkeit	1	4	6	1
Elektrochemische Belastbarkeit	1	5	6	4
20 Zyklfestigkeit	1	5	6	2

Noten: 1 sehr gut  
 2 gut  
 3 befriedigend  
 4 mangelhaft  
 5 schlecht  
 6 zu schlecht, Test nicht durchführbar

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 42 -

## PATENTANSPRÜCHE

5

1. Mischung Ia, enthaltend ein Gemisch IIa, bestehend aus

10 a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu$ m und

b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von

15

b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus

20  $\alpha$ ) mindestens einer Verbindung VI, die in der Lage ist mit einer Carbonsäure oder einer Sulfonsäure oder einem Derivat oder einem Gemisch aus zwei oder mehr davon zu reagieren, und

25  $\beta$ ) mindestens 1 Mol pro Mol der Verbindung VI einer Carbonsäure oder Sulfonsäure VII, die mindestens eine radikalisch polymerisierbare funktionelle Gruppe aufweist, oder eines Derivats davon oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

30 b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette.

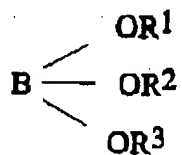
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

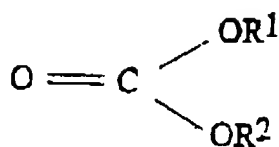
- 43 -

und

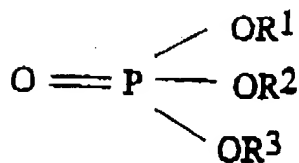
mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5)



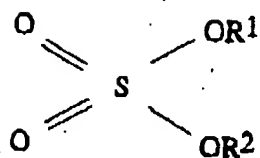
(E1)



(E2)



(E3)

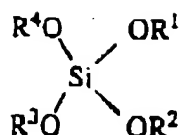


(E4)

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 44 -



(E5)

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3, eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkylgruppe, eine  
 10 aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$   $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3 ist.

2. Mischung Ib, enthaltend ein Gemisch IIb, bestehend aus

15

a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu\text{m}$  und

20

b) 5 bis 99 Gew.-% eines Polymers IX, erhältlich durch Polymerisation von

25

b1) 5 bis 75 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer zur radikalischen Polymerisation befähigten Verbindung X, die verschieden von der Carbonsäure oder der Sulfonsäure VII oder einem Derivat davon ist, oder eines Gemischs aus zwei oder mehr davon

und

WO 99/18621

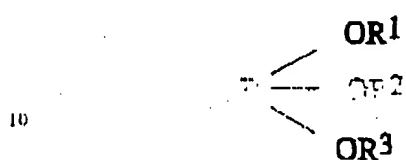
PCT/EP98/06238

45 .

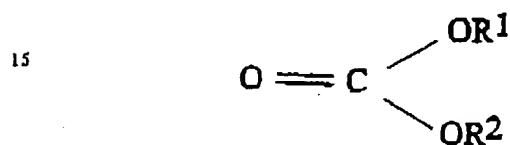
b2) 25 bis 95 Gew.-% bezogen auf das Polymer IX einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5.000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

5 und

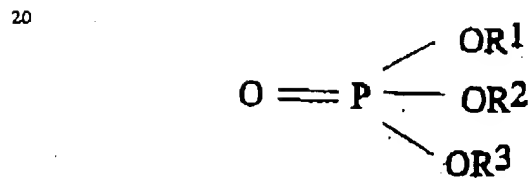
mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5)



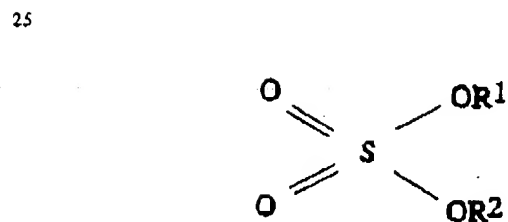
(E1)



(E2)



(E3)



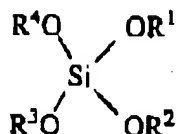
30

(E4)

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 46 -



(E5)

5

wobei  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$  gleich oder verschieden sind und jeweils unabhängig voneinander eine lineare oder verzweigte  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkylgruppe,  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3, eine  $\text{C}_3$ - bis  $\text{C}_6$ -Cycloalkylgruppe, eine aromatische Kohlenwasserstoffgruppe, die wiederum substituiert sein kann, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  oder  $\text{R}^4$   $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{CH}_3$  mit  $n=1$  bis 3 ist.

10

3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, wobei in dem mindestens einen Ester der allgemeinen Formel (E1) bis (E5)  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und - sofern vorhanden -  $\text{R}^3$  und/oder  $\text{R}^4$  gleich sind und  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$  oder  $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_2-\text{CH}_3$  bedeuten.

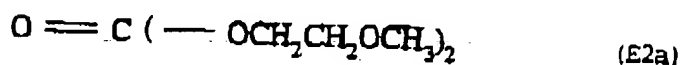
15

4. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der mindestens eine Ester ausgewählt wird unter den Verbindungen (E1a) bis (E5a):

20



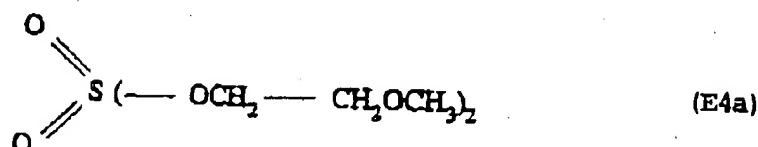
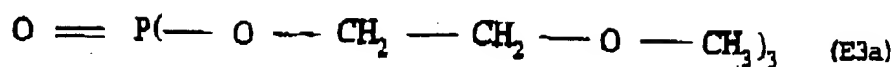
25



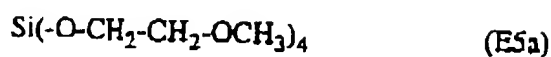
WO 99/18621

PCT/EP98/06238

- 47 -



und



5. Mischung nach einem der Ansprüche 1 oder 3 bis 4, wobei das Gemisch IIa aus

- 15 a) 1 bis 95 Gew.-% eines Feststoffs III, vorzugsweise eines basischen Feststoffs III, mit einer Primärpartikelgröße von 5 nm bis 20  $\mu\text{m}$  und
- b) 5 bis 99 Gew.-% einer polymeren Masse IV, erhältlich durch Polymerisation von
- 20 b1) 5 bis 100 Gew.-% bezogen auf die Masse IV eines Kondensationsprodukts V aus
- 25 a) einem mehrwertigen Alkohol VI, welcher in der Hauptkette Kohlenstoff- und Sauerstoffatome enthält,

und

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

48

β) mindestens 1 Mol pro Mol des mehrwertigen Alkohols VI einer α,β-ungesättigten Carbonsäure VII,

und

b2) 0 bis 95 Gew.-% bezogen auf die Masse IV einer weiteren Verbindung VIII mit einem mittleren Molekulargewicht (Zahlenmittel) von mindestens 5000 mit Polyethersegmenten in Haupt- oder Seitenkette,

besteht.

6. Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, ferner enthaltend mindestens ein Leitsalz ausgewählt unter  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiSiF}_6$  und  $\text{LiSbF}_6$ .

7. Mischung nach Anspruch 6, enthaltend mindestens eine Verbindung (E1a) bis (E5a), wie in Anspruch 3 definiert und  $\text{LiBF}_4$ .

8. Verbundkörper, umfassend mindestens eine erste Schicht, die eine elektronenleitende, elektrochemisch aktive Verbindung enthält, und mindestens eine zweite Schicht, die eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 enthält, und frei ist von einer elektronenleitenden, elektrochemisch aktiven Verbindung.

9. Verwendung einer Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder eines Verbundkörpers gemäß Anspruch 8 zur Herstellung eines Festelektrolyten, eines Separators, einer Elektrode, in einem Sensor, einem elektrochromen Fenster, einem Display, einem Kondensator oder einer ionenleitenden Folie.

WO 99/18621

PCT/EP98/06238

49

10. Festelektrolyt, Separator, Elektrode, Sensor, elektrochromes Fenster, Display, Kondensator oder ionenleitende Folie, jeweils enthaltend eine Mischung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7 oder einen Verbundkörper gemäß Anspruch 8.
- 5
11. Elektrochemische Zelle, umfassend einen Festelektrolyt, Separator oder eine Elektrode gemäß Anspruch 10 oder eine Kombination aus zwei oder mehr davon.
- 10 12. Verwendung der elektrochemischen Zelle gemäß Anspruch 11 als Autobatterie, Gerätebatterie oder Flachbatterie.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 98/06238

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M2/16 H01M6/18 C08K13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08K H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 053 (E-231), 9 March 1984 & JP 58 206078 A (SHOWA DENKO KK; OTHERS: 01), 1 December 1983 see abstract	1-12
A	WO 94 24715 A (SHOSHAN HERBERT Z ; UNIV RAMOT (IL)) 27 October 1994 see page 4, paragraph 2 - page 5, paragraph 1 see page 15; example 6	1-12
A	DE 39 20 129 A (RICOH KK) 28 December 1989 see claims 1-15	1-12
A	EP 0 557 250 A (ENEA ENTE NUOVE TEC) 25 August 1993 see claims 1-12	1-12

-/-



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but used to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 February 1999

Date of mailing of the international search report

25/02/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patenlaan 2  
NL - 1280 HV Hilswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax. (+31-70) 340-3016

Authorizing officer

Siemens, T

Form PCT/ISA/217 (Second Sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No

PCT/EP 98/06238

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
A	DE 44 31 773 A (SKC LTD) 9 March 1995 see example 1 see claims 1-6	1-12

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/06238

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9424715 A	27-10-1994	IL 105341 A	05-12-1996
		AU 6627694 A	08-11-1994
		BR 9406754 A	27-02-1996
		EP 0693226 A	24-01-1996
		JP 8508850 T	17-09-1996
		US 5472808 A	05-12-1995
DE 3920129 A	28-12-1989	JP 1319268 A	25-12-1989
		US 5011751 A	30-04-1991
		JP 2155173 A	14-06-1990
EP 0557250 A	25-08-1993	IT 1254709 B	09-10-1995
		CA 2087454 A	18-07-1993
		US 5576115 A	19-11-1996
DE 4431773 A	09-03-1995	JP 7242717 A	19-09-1995

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 98/06238

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 IPK 6 H01M2/16 H01M6/18 C08K13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK.

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol)  
 IPK 6 C08K H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 008, no. 053 (E-231); 9. März 1984 & JP 58 206078 A (SHOWA DENKO KK;OTHERS: 01), 1. Dezember 1983 siehe Zusammenfassung	1-12
A	WO 94 24715 A (SHOSHAN HERBERT Z ;UNIV RAMOT (IL)) 27. Oktober 1994 siehe Seite 4, Absatz 2 - Seite 5, Absatz 1 siehe Seite 15; Beispiel 6	1-12
A	DE 39 20 129 A (RICOH KK) 28. Dezember 1989 siehe Ansprüche 1-15	1-12
	--- -/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definieren, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"C" abstraktes Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung verlagert werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipien oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

12. Februar 1999

Abmeldedatum der internationalen Recherchenberichte

25/02/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt P. B. 5111 Patentkanal  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 551 epo nl  
 Fax (+31-70) 340-2016

Seventyfourth Road, Tel Aviv

Siemens, T

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/06238

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
A	EP 0 557 250 A (ENEA ENTE NUOVE TEC) 25. August 1993 siehe Ansprüche 1-12	1-12
A	DE 44 31 773 A (SKC LTD) 9. März 1995 siehe Beispiel 1 siehe Ansprüche 1-6	1-12

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 98/06238

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9424715 A	27-10-1994	IL 105341 A	05-12-1996
		AU 6627694 A	08-11-1994
		BR 9406754 A	27-02-1996
		EP 0693226 A	24-01-1996
		JP 8508850 T	17-09-1996
		US 5472808 A	05-12-1995
DE 3920129 A	28-12-1989	JP 1319268 A	25-12-1989
		US 5011751 A	30-04-1991
		JP 2155173 A	14-06-1990
EP 0557250 A	25-08-1993	IT 1254709 B	09-10-1995
		CA 2087454 A	18-07-1993
		US 5576115 A	19-11-1996
DE 4431773 A	09-03-1995	JP 7242717 A	19-09-1995